

DE19619680

Publication Title:

Starch based superabsorbent

Abstract:

Abstract of DE19619680

Starch based superabsorbent polymers are prepared by graft polymerisation using a native starch with an amylopectin content of 15-100 wt.% in powder, granular or other particulate form as backbone, and grafting with 30-300 parts weight (per 100 parts weight starch) of a functional monomer or functional monomer mixture comprising 50-100 wt.% of at least one carboxyl group and/or acid anhydride group containing monomer with a degree of neutralisation of 0-100 % (carboxyl monomer) and 0-50 wt.% of at least one carboxyl group- and acid anhydride group-free monomer, added during a heating and stirring procedure to a final polymerisation temperature of 65-100 deg C after exceeding the characteristic swelling temperature of the respective starch being used of 50-80 deg C, carrying out the graft polymerisation in the presence of an organophilic radical-forming peroxide or diazo initiator and controlling the monomer addition such that the polymerisation mixture retains a dry free-flowing consistency, and subsequently fully neutralising the product. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>



⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

Offenlegungsschrift

⑯ DE 196 19 680 A 1

⑯ Int. Cl. 6:

C 08 F 251/00

A 61 L 15/60

// C08B 31/00,33/00,

35/00 (C08F 251/00,

220:06,220:18,220:14,

218:04,220:56,218:08)

DE 196 19 680 A 1

⑯ Aktenzeichen: 196 19 680.9

⑯ Anmeldestag: 15. 5. 96

⑯ Offenlegungstag: 20. 11. 97

⑯ Anmelder:

Buna Sow Leuna Olefinverbund GmbH, 06258
Schkopau, DE

⑯ Erfinder:

Wulff, Dirk, Dr., 06126 Halle, DE; Stude, Joachim,
04279 Leipzig, DE; Hofmann, Tatjana, 06124 Halle,
DE; Gerecke, Jochen, Dr., 06122 Halle, DE;
Kakuschke, Rolf, Dr., 06126 Halle, DE

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE	42 07 465 A1
DE	40 34 882 A1
DE	38 01 633 A1
US	52 19 971
EP	06 68 078 A2
EP	06 14 914 A2
WO	92 10 433 A1
WO	84 04 098 A1

⑯ Verfahren zur Herstellung von superabsorbierenden Polymeren auf Stärkebasis

⑯ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von superabsorbierenden Polymeren durch Festphasenpfpolymerisation von 30 bis 300 Masseteilen Säuremonomer(en), gegebenenfalls in Abmischung mit im Unterschluß eingesetzten carboxylgruppen- und/oder säure-anhydridgruppenfreien Comonomeren, auf 100 Massetelle native Stärke in Gegenwart organophiler radikalischer Initiatoren im Temperaturbereich zwischen 65 und 100°C, wonach das Monomer bzw. Monomergemisch erst nach Überschreiten des für die jeweilige Stärke charakteristischen Quelltemperaturbereiches (Verkleisterungstemperatur) zwischen 50 und 80°C hinzugefügt wird und unter Aufrechterhaltung einer trocken-fließfähigen Konsistenz der Polymerisationsmischung gepfpft und anschließend - vor der Verwendung als Wassersuperabsorber - neutralisiert wird.

Gegenüber Vergleichspfpolymeren zeichnen sich die erfindungsgemäßen pfpfcarboxylierten Stärken durch hohe Quellgrade im unbelasteten und belasteten Zustand aus.

DE 196 19 680 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung superabsorbierender Polymerer durch Ppropfpolymerisation α , β -ethylenisch ungesättigter, funktionelle Gruppen enthaltender Verbindungen auf Stärke.

Als superabsorbierende Polymere (SAP) mit einem Wasseraufnahmevermögen bis zu mehr als das Hundertfache ihres Eigengewichtes werden vor allem Polyacrylsäure (PAS) bzw. ihre Salze oder auch Polyacrylamide (PAA) sowie aus Acrylsäure, zumeist in (teil-)neutralisierter Form, und Acrylamid erhaltene Copolymeren verwendet. Generell werden die hydrophilen Monomeren, insbesondere (Meth-)Acrylsäure bzw. ihre Salze und/oder Acrylamid, gegebenenfalls unter Zusatz weiterer Comonomerer oder auch bifunktioneller vernetzender α , β -ethylenisch ungesättigter (Vinyl-)Monomerer, in wässriger Phase, vor allem in inverser Suspension oder inverser Emulsion, mittels energiereicher oder auch freier radikalischer Initiatoren polymerisiert (EP 0072214, EP 0285404, EP 0295438, EP 0339461, EP 0532002, EP 0644211; WO 89/12449, WO 89/12450, WO 95/11932; US 5373066, US 5397845, US 5408006, US 5412037).

Der Nachteil der auf diese Weise erhaltenen SAP besteht insbesondere im insgesamt hohen technisch-technologischen Aufwand ihrer Erzeugung und in ihrer Resistenz gegenüber biologischem Abbau.

Als Alternative dazu haben sich die unter Einhaltung spezieller Polymerisationsbedingungen durch Aufpropfen hydrophiler Monomerer bzw. deren Salze auf natürlich abbaubare Polymersubstrate, insbesondere auf die durch Biosynthese entstehenden, überwiegend aus Polysacchariden aufgebauten Naturstoffe, wie Stärke oder auch Cellulose und ihre Derivate, erhaltenen funktionalisierten Polymerprodukte erwiesen.

Die Erzeugung von SAP unter Verwendung nativer Stärke erfolgt überwiegend in wässrigem und/oder alkoholischem Medium oder in wässrigen Quellphasen mit wasserlöslichen Radikalbildnern, insbesondere mittels Ionen wie Ce(III)-Kationen, Peroxidsulfaten oder Redoxsystemen (Fanta, G.F., et. al., J. Appl. Polym. Sci. 15 (1971), 2651; ebenda 49 (1993), 1679; Khalil, M.J., u. a., Angew. Makrom. Chem. 213 (1993), 43).

Bevorzugt werden Acrylamid und (Meth-)Acrylsäure, insbesondere in Form ihrer Alkalosalze, oder auch kationische aminogruppensubstituierte Monomere in Gegenwart von Stärke polymerisiert (US 4 155888, US 4076663; Wurzburg, O.B., Ed. CRC Press Inc, Boca Raton, FL (1986) Chapter 10: "Grafted Starches", S. 162 – 168, von Fanta, G.F., u. Doane, W.M.).

Säuregepropfte Stärke kann auch erhalten werden über die Ppropfung von Methylacrylat, welches in einem zweiten Schritt mit Kaliumhydroxid verseift wird (US 3 377 302).

Die Ppropfung der in wässriger Phase bzw. Wasser-Alkohol- oder Wasser-Essigsäure-Gemischen gelösten und/oder suspendierten hydrophilen Monomeren kann auch mit einer durch ^{60}Co - oder Elektronenbestrahlung vorbehandelten Stärke erfolgen (US 3 518 176; Reyes, Z., u. a., J. Polym. Sci. C 23 (1968), 401).

Weiterhin ist bekannt, die strahlungsinduzierte Ppropfung mit einer, in einem größeren Monomerlösungs volumen angequollenen Stärke bzw. in halbtrockenen Gemischen aus Stärkegranulat, Acrylsäure und Acrylamid (Burr, R.C., Fanta, G.F., u. a., J. Appl. Polym. Sci. 20 (1976), 3201) sowie für Monomermisschungen aus Acrylamid und Salzen spezieller kationischer Monomerer auf bestrahlte, nahezu trockene Stärke (US 3 976 552) durchzuführen.

Aufgrund des hohen technisch-technologischen Aufwandes, einschließlich des zu berücksichtigenden hohen Sicherheitsstandards, ist die technische Nutzung der strahlungsinduzierten Stärkeppropfung unwirtschaftlich.

Die bevorzugte Verwendung der mittels Ppropfpolymerisation hydrophiler Monomerer erhaltenen funktionalisierten, gegebenenfalls nachvernetzten Stärken, die als ein Blend aus dem Naturstoff und dem "aufgepropften" synthetischen Polymerisat zu betrachten sind, beruht auf ihrer Eigenschaft, innerhalb von kurzen Zeiten ein Vielfaches gegenüber ihrer Eigenmasse an Wasser absorbieren zu können (US 4 076 663, US 4 421 129, EP 0 658 419).

Um funktionalisierte Stärke mit dem für SAP charakteristischen hohen Wasseraufnahmevermögen zu erhalten, ist es notwendig, größere Anteile an hydrophilem(n) Monomer(en) zu ppropfen. Für die im allgemeinen unter Verwendung wasserlöslicher radikalischer Initiatoren in wässriger und/oder alkoholischer Phase durchgeführte Stärkeppropfung ist die Ppropfeffektivität, die sich vor allem in geringen Ppropfausbeuten und niedrigen Ppropfgraden äußert und damit wiederum zu einer Einschränkung der an für sich erwarteten Wasserabsorptionsfähigkeit führt, unbefriedigend. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß der hohe Aufwand für die aus der wässrigen Phase zurückzugewinnenden, nicht umgesetzten Monomeren zusätzliche Kosten verursacht.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, durch Ppropfpolymerisation hydrophiler Monomerer mit hoher Ppropfausbeute auf natürlich abbaubare Polymere aus der Reihe der vollständig oder überwiegend aus Polysacchariden bestehenden Naturstoffe SAP mit einem gegenüber den bekannten Ppropfverfahren verbesserten Wasseraufnahmevermögen bei gleichzeitiger Sicherung eines insgesamt geringeren technisch-technologischen Aufwandes herzustellen.

Erfnungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß native Stärke mit einem Amylopektin gehalt von 15 bis 100 Masse-% in pulveriger und/oder körniger bis granularer oder auch anderer teilchenflächiger Form als Ppropfpolymerrückgrat vorgelegt und im Verlaufe der unter Röhren erfolgenden Aufheizphase bis auf eine Polymerisationsendtemperatur zwischen 65 und 100°C nach Überschreiten des für die jeweilige Stärke charakteristischen Quelltemperaturbereiches zwischen 50 und 80°C das Monomer oder Monomergemisch mit einem auf 100 Masseteile Stärke bezogenen Anteil zwischen 30 und 300 Masseteilen in einer Zusammensetzung aus 50 bis 100 Masse-% mindestens eines carboxylgruppen- und/oder säureanhydridgruppenhaltigen Monomers mit einem Neutralisationsgrad von 0 bis 100% (Carboxylenmonomer) und 0 bis 50 Masse-% mindestens eines carboxylgruppen- und/oder säureanhydridgruppenfreien Monomers hinzugefügt und in Gegenwart einer organophilen radikalbildenden peroxidischen und/oder Diazoverbindung unter Aufrechterhaltung einer trocken-fließfähigen Konsistenz der Polymerisationsmischung gepropft und anschließend vollständig neutralisiert wird.

Als erfindungsgemäß geeignete Ppropfpolymerrückgrate haben sich Stärken in ihren verschiedensten pflanzlichen Vorkommen sowie Aufbereitungs- und Verarbeitungsformen erwiesen. Stärke besteht im allgemeinen aus zwei Anteilen, der aus linearen Kettenmolekülen aufgebauten Amylose mit relativen Molmassen bis zu einer Million und den in Form eines physikalischen Netzwerkes vorliegenden Amylopektin-Molekülen mit einer Molmasse zwischen einer Million und etwa 400 Millionen.

5

Für den erfindungsgemäßen Einsatz können Stärken mit unterschiedlicher Zusammensetzung, insbesondere hinsichtlich dem Amylopektin/Amylose-Verhältnis sowie der Zahl an eingeführten Substituenten pro Glucoserest (Substitutionsgrad), verwendet werden.

So ist die aus Mais, Weizen, Reis, Maniok, Kartoffeln, Bananen und dgl. gewonnene Stärke, gegebenenfalls in alkylierter und/oder veresterter Form entsprechend Substitutionsgraden zwischen 0,05 und maximal 0,3, einsetzbar.

10

Besonders für die generell am häufigsten genutzte Maisstärke kann das Amylopektin/Amylose-Verhältnis recht unterschiedlich sein, so beträgt der Amylopektinanteil für Normal-Mais 73–80 Masse-%, für Wachs-Mais ≥ 99 Masse-% und Hochamylose-Mais 15–50 Masse-%.

15

Im Unterschied dazu differiert dieses Verhältnis der beiden Anteile in den anderen pflanzlichen Rohstoffen gegenüber Normal-Mais.

Des weiteren kann bei der Stärkegewinnung nach erfolgter Aufarbeitung der pflanzlichen Rohstoffe dieses Verhältnis einmal in Richtung einer Amyloseanteilverringerung und zum anderen mittels spezieller Maßnahmen auch zu einer Anreicherung des Amyloseanteils geführt werden.

20

Alle diese nativen Stärken sind im erfindungsgemäßen Sinne verwendbar.

Außer durch das Amylose-Amylopektin-Verhältnis, den mittleren Korndurchmesser und eventuell den Kristallinitätsgrad werden die nativen Stärken durch ihre Gelierungs- oder Quelltemperatur, der Temperatur, bei der die Stärkekörper bei Erwärmung in Wasser quellen und die Dispersion in ein Gel übergeht, d. h., der Temperatur, bei der die Stärkegranulen ihre Doppelbrechung verlieren (Kofler-Gelierungstemperatur; Schöch, T.J., u. Maywald, E.C., Anal. Chem. 28 (1956), 382), unterschieden.

25

Die Quelltemperaturen (T_Q) liegen für alle Stärketypen mit einem üblichen Amylosegehalt zwischen etwa 15 und etwa 35 Masse-% im Bereich von 50 bis 80°C, wobei für T_Q entweder ein enger, 1 bis 3 Grad nicht überschreitender oder ein größerer, etwa 5 bis 12 Grad betragender Temperaturbereich charakteristisch sein kann.

30

Als wesentliche Orientierung beim Einsatz der verschiedenen Stärken als Rückgratpolymer für das erfindungsgemäße Verfahren dient die obere Quelltemperaturgrenze des jeweiligen Stärkesubstrates, bei der durch Aufquellen des Amylopektins sich Stärkekleister bildet, während die Amylose kolloidal in Lösung geht (mittels Alkohol aus dem Filtrat ausfällbar). Diese Temperatur wird auch als Verkleisterungstemperatur bezeichnet.

35

Bevorzugt als Ppropfpolymerrückgrat werden Maisstärken mit einem Amylopektinanteil zwischen 50 und 100 Masse-% und einem Quelltemperaturbereich zwischen 60 und 80°C, insbesondere zwischen 63 und 78°C, sowie einem Kristallinitätsgrad zwischen 0,20 und 0,40.

40

Unter Normalbedingungen weist die Stärke einen höheren Feuchtigkeitsgehalt auf, zumeist zwischen etwa 8 und 11 Masse-%, für Maisstärke bis zu einem Sättigungswert (NPT) von etwa 13 Masse-%. Vor ihrem Einsatz als Festphasen-Ppropfpolymerrückgrat kann die Stärke auf einen Wassergehalt ≤ 1 Masse-% getrocknet oder auch ungetrocknet, besonders bei Verwendung von (teil-)neutralisierten Carboxylnomeren, eingesetzt werden.

45

Als erfindungsgemäße Carboxylnomeren werden α , β -ethylenisch ungesättigte Monocarbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure und deren entsprechenden höhermolekularen Homologen, einschließlich ihrer durch teilweise oder vollständige Neutralisation erhaltenen Erd(alkali)- und besonders Alkalicarboxylate, sowie α , β -ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren bzw. ihre Anhydride, wie Fumarsäure, Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid und deren höhermolekularen Homologen, einschließlich der entsprechenden durch teilweise oder vollständige Neutralisation erhaltenen Carboxylate, verwendet.

50

Die Carboxylnomeren werden auch in Form ihrer Mischungen untereinander oder unter Verwendung von carboxyl- bzw. säureanhydridgruppenfreien Monomeren (Zusatzcomonomere), insbesondere ausgewählt unter den Vinylestern der C₂- bis C₆-Carbonsäuren, vorzugsweise Vinylacetat, den C₁- bis C₈-Alkyl(meth)acrylaten, vorzugsweise Ethyl- und n-Butylacrylat sowie Methylmethacrylat, und Acrylamid, eingesetzt.

55

Weiterhin können bekannte Vernetzungsmittel, insbesondere vernetzende Monomere, wie z. B. Divinylbenzol, Diallylphthalat usw., gegebenenfalls auch ppropfvernetzende Monomere (graft-linking monomers), d. h. solche mit mindestens zwei Doppelbindungen, von denen wenigstens eine mit gleicher Geschwindigkeit wie die übrigen Monomeren polymerisiert, wie z. B. Allyl(meth)acrylat, Diallylmaleat und andere Allylester ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, dem Ppropfpolymersationsansatz von vornherein oder erst im Verlaufe der Ppropfung bzw. nach erfolgter Ppropfung hinzugegeben werden.

60

Als besonders bevorzugtes Carboxylnomeron wird Acrylsäure, die in (teil-)neutralisierter Form entweder direkt gepropft oder erst nach erfolgter Ppropfpolymersation durch Neutralisation mit Alkalilauge in das entsprechende aufpolymerisierte Acrylat umgesetzt werden kann, mit einem auf 100 Masseteile vorgelegte Stärke bezogenen Anteil von 40 bis 250 Masseteilen eingesetzt.

65

Als erfindungsgemäß besonders wirksames Zusatzcomonomer hat sich Vinylacetat innerhalb einer auf die Gesamtmonomermasse bezogenen Konzentration zwischen 0,5 und 30% erwiesen.

Im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen (Co-)Ppropfpolymersation auf native Stärke ist die Auswahl der verwendbaren radikalischen Initiatoren von Bedeutung. Bevorzugt sind unter den organophilen peroxidischen und auch diazogruppenhaltigen Verbindungen solche, die ihre höchste Radikaleffizienz bei Temperaturen zwischen 60 und 100°C besitzen, wie besonders Diacylperoxide und auch andere peroxidische Initiatoren mit Zehnstundenhalbwerttemperaturen im Bereich von 40 bis 90°C.

70

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung, ohne sie darauf einzuschränken.

Ausführungsbeispiel

5 Die Ppropfpolymerisationsreaktionen werden in einem mit einer Temperaturmeßeinrichtung sowie einem Rührer ausgerüsteten, zylindrischen Reaktor, der zwecks Chargierung der Monomeren, Initiatoren und gegebenenfalls wässriger Natronlauge mit speziellen Büretten ausgestattet ist, durchgeführt.

Die Temperierung für die drucklosen und bis maximal 95°C ablaufenden Reaktionen erfolgt mittels Wasser über einen Umwälzthermostaten.

Im einzelnen laufen folgende technologischen Schritte ab:

10 – Vorlage der Stärke, gegebenenfalls zusammen mit mindestens einem Teil des einzusetzenden Initiators, im Reaktor,

– Einstellung der vorgegebenen Rührerdrehzahl,

– Temperierung, Inbetriebnahme der Sicherheitseinrichtungen, Stickstoffspülung und Dichtheitsprüfung,

– Aufheizen auf die vorgegebene Temperatur entsprechend der für die jeweilige eingesetzte Stärke bekannten (vorher experimentell ermittelten) oberen Geltemperatur, der Verkleisterungstemperatur,

15 – Dosierung der Monomeren (gegebenenfalls zusammen mit Natronlauge entsprechend des einzustellenden Neutralisationsgrades des Carboxylicmonomers),

– Aufheizen auf die Polymerisations(end-)temperatur (maximal 90°C ± 5°C) und gegebenenfalls Initiator-(Nach-)Dosierung,

20 – Polymerisation entsprechend vorgegebener Temperatur und Zeit (unter Berücksichtigung der jeweiligen Ppropfrezeptur) und anschließende Neutralisation,

– Abschluß (Stickstoffspülung, Abkühlen), Ausbau und Entleerung (Gewinnung des Stärke-Ppropfproduktes).

25 Folgende Einsatzstoffe sind verwendet worden:

1. Ppropfpolymerrückgrat:

30 – Maisstärke I mit

Amylosegehalt: 23 Masse-%
Dichte: 1,51 g/cm³
Schüttgewicht (lose): 0,53 kg/l
Verkleisterungstemperatur: 73°C

35 – Maisstärke II mit

Amylosegehalt: 34 Masse-%
Dichte: 1,52 g/cm³
40 Schüttgewicht (lose) 0,35 kg/l
Verkleisterungstemperatur: 77°C

2. Monomere:

45 – Carboxylicmonomere
Acrylsäure (AS) (gegebenenfalls durch NaOH-Zusatz in situ-Reaktion zu Na-Acrylat)
Maleinsäureanhydrid (MSA)
– Zusatzcomonomere
Vinylacetat (VAC)
50 n-Butylacrylat (BA)
Methylmethacrylat (MMA)
Acrylamid (AA)
– Vernetzungsmittel
Divinylbenzol (DVB) (Zusatzcomonomere und DVB in Tabelle 1/Spalte 4, unter "Comonomer")

55 3. Initiatoren:

– Dibenzoylperoxid (DBPO) und Dicetylperoxidicarbonat (DCPC) in erfindungsgemäßen Rezepturen
– Kaliumperoxidisulfat K₂S₂O₈ in Vergleichs-Rezepturen (Vgl.)

60 In Tabelle 1 sind unter Verwendung der genannten Einsatzstoffe verschiedene Ppropfpolymerisationsrezepturen mit den jeweils entsprechenden Umsatzgraden und den zur Charakterisierung der Ppropfprodukte dienenden Säurezahlen und Quellungsgraden angegeben.

Die erfindungsgemäßen Ppropfreaktionen sind bei einer durchschnittlichen Polymerisationstemperatur von 90°C und die mit K₂S₂O₈ initiierten Vergleichspropfungen bei 50–60°C durchgeführt worden.

65 Die Säurezahlen sind entsprechend DIN 53402 (Ausgabe: September 1990) durch Titration mit 0,1 mol/l NaOH und der Quellungsgrad (QG) als die pro Masse teil neutralisiertes Stärke-Ppropfprodukt aufgenommenen (sorbierten) Masseanteile Wasser generell ohne Belastung sowie für einige ausgewählte Ppropfprodukte mit

Belastung (Tabelle 2) bestimmt worden.

Den angegebenen Säurezahlen liegt die tatsächlich titrierbare freie Säure (AS, MSA) zugrunde, die auch für die nachfolgende Neutralisation vor den entsprechenden QG-Bestimmungen als Ausgangswert gedient hat.

Durch Bestimmung des Sauerstoffgehalts der Ppropfprodukte ist der gesamte aufgepfpften Säure- bzw. Acrylatanion-Anteil ermittelt worden. Aus dem Vergleich zwischen beiden Säurebestimmungsmethoden geht hervor, daß durch die Säuretitration durchschnittlich nur etwa 30%, bei Verwendung von Zusatzcomonomeren etwa (50 ± 10) %, der aufgepfpften Säure, d. h., der sich durch Vernetzungs- und andere Sekundärreaktionen der Neutralisation nicht entziehende Säureanteil, erfaßt werden.

Aus den Ergebnissen ist erkennbar, daß die Ppropfreaktionen bei entsprechender Wahl der Polymerisationsbedingungen (Verwendung von DBPO oder DCPC als Initiator; Monomer-Nachdosierung für Carboxylmonomeranteile größer 50 Masseteile auf 100 Masseteile Stärke; geringe Zusatzcomonomer-Anteile) bis in Umsatzbereiche über 90% gesteuert werden können.

Die Ppropfausbeuten sind hoch. Die mittels Methanol-Extraktion der löslichen, im wesentlichen aus nicht gepfpften (Co-)Polymeranteilen sowie im geringen Maß aus löslichem Ppropfprodukt bestehenden und von den unlöslichen vernetzten Ppropfprodukten abgetrennten Anteile sind bei der erfindungsgemäßen Technologie deutlich niedriger (zwischen 2 und 12%) im Vergleich zur $K_2S_2O_8$ -Initiierung (≥ 20%).

Die in den Beispielen bei Raumtemperatur bestimmten QG-Werte der erfindungsgemäßen Carboxylmonomer/(Zusatzcomonomer)/Stärke-Ppropfprodukte weisen aus, daß besonders durch Einsatz höherer (nachdosierter) Carboxylmonomer-Anteile sowie überraschenderweise mittels Verwendung schon kleiner Comonomerkonzentrationen der absorbierte Wasseranteil deutlich gesteigert werden kann. Demgegenüber werden mit $K_2S_2O_8$ als Initiator (s. Vergleichsbeispiele 2,12 und 13) sehr viel niedrigere Q-Werte erhalten, sowie für die reinen (ungepfpften) Stärken (Vgl. 1 und Vgl 11) wird kaum eine Wasserabsorption festgestellt.

Die QG-Bestimmung erfolgt an getrockneten Proben der mittels NaOH vollständig neutralisierten Stärke-Ppropfprodukte, die in einem Polyamidsäckchen eingewogen und — ohne Belastung — nach Quellung in Wasser nach einer vorgegebenen Zeit ausgewogen werden (nach 3 h und 24 h; s. Angaben in Tabelle 1).

Die Ermittlung der absorbierten Wassermenge unter Belastung (AUL), ein für die praktische Verwendung wichtiger Kenntwert, ist für einige ausgewählte Proben der in Tabelle 1 angeführten Beispiele nach zwei praxisrelevanten Methoden bestimmt worden (s. Angaben in Tabelle 2):

1. Belastung der ohne Belastung bis zur Sättigung (≥ 24 h) gequollenen Probe mit einem 1 kg-Gewicht und Messung des Masseverlustes nach verschiedenen Belastungszeiten (3 und 24 h).
2. Quellung der Probe von vornherein unter Belastung (ca. 20 g-Probe in einem Polyamidsäckchen mit 700 g-Gewicht belastet) und Ermittlung von QG (AUL) nach verschiedenen Zeiten (3 und 24 h).

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60

Tabelle 1: Pfröppolymerisationsrezepte (Angaben in Masseteile, bezogen auf 100 Masseteile vorgelegte Stärke) und Charakterisierung der erhaltenen Stärke-Pfröppprodukte

Lfd.Nr.	Mais-Stärke	Carb.-mon.	Masseteile Einsatzstoffe Comonomer	Initiator	Umsatz (%)	Säure- zahl	QG	
							nach 3 h	nach 24 h
Vgl. 1	I	-	-	-	-	-	1,3	1,5
Vgl. 2	I	100 AS	-	1 $K_2S_2O_8$	71 ²⁾	24	3	3
3	I	50 AS	-	0,5 DCPC	93	65	16	19
4	I	75 AS (60 %) ¹⁾	-	0,75 DBPO	95	76	48	55
5	I	50 AS	1,5 VAC	0,5 DBPO	100	90	46	56
6	I	75 AS	1,5 VAC	0,75 DBPO	98	125	52	65
7	I	50 AS (55 %) ¹⁾	1,5 BA	0,5 DBPO	97	48	40	56
8	I	50 AS	1,6 MMA	0,5 DBPO	84	97	42	48
9	I	50 AS + 30 MSA	2,5 VAC	0,8 DBPO	81	107	40	44
10	I	50 AS	4 VAC	0,5 DBPO	100	97	51	57
Vgl. 11	II	-	-	-	-	-	4,7	4,2
Vgl. 12	II	50 AS	-	0,5 $K_2S_2O_8$	51	22	7	7
Vgl. 13	II	100 AS	3 VAC	1 $K_2S_2O_8$	78 ²⁾	25	16	16
14	II	100 AS	-	1 DBPO	92	107	50	63
15	II	100 AS	1 DVB	1 DCPC	89	113	32	35
16	II	50 AS	0,5 VAC	0,5 DBPO	81	76	21	24
17	II	100 AS (63 %) ¹⁾	1 VAC	1 DBPO	98	92	38	44
18	II	100 AS	5 VAC	1 DBPO	95	136	60	67
19	II	125 AS	6,25 VAC	1 DBPO	92	143	71	81
20	II	100 AS	10 VAC	1 DBPO	97	140	68	82
21	II	100 AS	3 MMA	1 DBPO	81	129	44	51
22	II	100 AS	1 BA	1 DBPO	99	149	61	75
23	II	100 AS	8 BA	1 DBPO	100	98	57	66
24	II	50 AS	3 MMA	0,5 DBPO	88	72	28	32
25	II	50 AS (15 %) ¹⁾	-	0,5 DCPC	96	6	22	23

1) teilneutralisiert durch NaOH (%-Anteil an freier Acrylsäure
2) vollständiges klumpiges Pfröppprodukt

Tabelle 2: Unter Belastung bestimmte Quellungsgrade QG (AUL) für ausgewählte Stärke-Pfropfprodukte der Tabelle 1

Lfd. Nr. (aus Tab. 1)	1. Methode			2. Methode		
	QG-Endwert (> 24 h) ohne Belastung	QG (1 kg) Belastungszeit 3 h	24 h	QG (0,7 kg) nach 3 h	24 h	
Vgl. 2	3	1,5	1	50	67	2
4	55	28	22	49	60	2
6	66	35	30	47	55	33
7	57	25	20	56	65	25
9	45	24	18	47	60	22
Vgl. 13	16	10	7	38	56	7
14	65	37	28	43	57	8
17	45	28	20	38	56	34
19	83	51	35	39	58	32
20	85	55	36	35	58	46
22	77	44	29	43	62	49
24	33	21	18	36	45	39

Patentansprüche

5 1. Verfahren zur Herstellung von superabsorbierenden Polymeren auf Stärke-Basis, dadurch gekennzeichnet, daß native Stärke mit einem Amylopektингehalt von 15 bis 100 Masse-% in pulveriger und/oder körniger bis granularer oder auch anderer teilchenflächiger Form als Ppropfpolymerrückgrat vorgelegt und im Verlaufe der unter Röhren erfolgenden Aufheizphase bis auf eine Polymerisationsendtemperatur zwischen 65 und 100°C nach Überschreiten des für die jeweilige Stärke charakteristischen Quelltemperaturbereiches zwischen 50 und 80°C das Funktionsmonomer oder Funktionsmonomergemisch mit einem auf 100 Masseteile Stärke bezogenen Anteil zwischen 30 und 300 Masseteilen in einer Zusammensetzung aus 50 bis 100 Masse-% mindestens eines carboxylgruppen- und/oder säureanhydridgruppenhaltigen Monomers mit einem Neutralisationsgrad von 0 bis 100% (Carboxylmonomer) und 0 bis 50 Masse-% mindestens eines carboxylgruppen- und/oder säureanhydridgruppenfreien Monomers hinzugefügt und in Gegenwart einer organophilen radikalbildenden peroxidischen und/oder Diazoverbindung unter Aufrechterhaltung einer trocken-fließfähigen Konsistenz der Polymerisationsmischung gepropft und anschließend vollständig neutralisiert wird.

10 2. Verfahren zur Herstellung von superabsorbierenden Polymeren auf Stärke-Basis nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Ppropfpolymerrückgrat unter den Maisstärken mit einem Amylopektингehalt zwischen 50 und 100% und einem Quelltemperaturbereich zwischen 60 und 80°C ausgewählt wird.

15 3. Verfahren zur Herstellung von superabsorbierenden Polymeren auf Stärkebasis nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Carboxylmonomer Acrylsäure mit einem Neutralisationsgrad von 0 bis 100% entsprechend einem Anteil von 40 bis 250 Masseteilen auf 100 Masseteile vorgelegte Stärke polymerisiert wird.

20 4. Verfahren zur Herstellung von superabsorbierenden Polymeren auf Stärke-Basis nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Zusatzcomonomer mindestens eine unter den C₁- bis C₈-Alkyl(meth-)acrylaten sowie Vinylestern der C₂- bis C₆-Carbonsäuren und Acrylamid ausgewählte Verbindung verwendet wird.

25 5. Verfahren zur Herstellung von superabsorbierenden Polymeren auf Stärke-Basis nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Zusatzcomonomer Vinylacetat mit einem auf die Gesamtmonomermasse bezogenen Anteil zwischen 0,5 und 30% eingesetzt wird.

30

35

40

45

50

55

60

65